

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 520 374

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 83 00786

(54) Compositions et procédé pour l'élimination chimique sélective de revêtements superficiels durs de substrats en superalloy.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 8). C 09 K 13/10 // F 02 K 9/82.

(22) Date de dépôt 19 janvier 1983.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : US, 22 janvier 1982, n° 341,965.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 30 du 29-7-1983.

(71) Déposant : Société dite : ENTHONE, INC. — US.

(72) Invention de : Thomas E. Sullivan, Thomas W. Bleeks, Frank Brindisi et Debra A. Burns.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne des compositions et un procédé pour l'élimination chimique sélective de revêtements superficiels durs de substrats en superalliage.

Plus particulièrement l'invention concerne l'élimi-
5 nation de revêtements de céramique, de cermet et de métal de substrats métalliques ayant une résistance mécanique élevée et résistant aux températures élevées, et notamment l'élimination de ces revêtements superficiels durs de superalliages, en particulier de substrats à base de nickel, par emploi d'un bain de décapage
10 aqueux acide équipé d'un dispositif d'agitation à densité énergétique élevée.

Une des plus grandes difficultés du décapage chimique a été la mise au point d'une composition éliminant chimiquement les revêtement superficiels durs, c'est-à-dire les revêtements
15 de particules fondues qui sont appliqués selon des procédés utilisant un pistolet à onde de choc ou par pulvérisation avec un plasma ou une flamme sur des surfaces métalliques, telles que les chambres de combustion à base de nickel des moteurs à réaction. Ces revêtements que l'on applique généralement en couches minces pour conférer
20 une protection contre les courants gazeux oxydants à température élevée sont constitués de céramique, de cermets et de mélanges à base de nickel résistant aux températures élevées. Dans l'art antérieur, on manque d'un décapant chimique efficace permettant d'éliminer rapidement et sélectivement de tels revêtements sans endommager
25 le substrat sous-jacent. Les techniques couramment utilisées comprennent des procédés mécaniques, tels que l'usinage, le meulage et le décapage avec un jet d'abrasif, du revêtement et des procédés non mécaniques, tels que l'immersion dans des solutions chimiques qui ramollissent uniquement un revêtement de céramique, par exemple
30 des solutions à base d'acide chlorhydrique, et l'emploi de bains de sels fondus. Cependant, les procédés mécaniques sont très longs et de plus ils ont tendance à endommager des pièces très coûteuses que l'on emploie fréquemment dans les technologies de pointe, car ils produisent facilement des modifications dimensionnelles importantes du substrat métallique. Bien que les procédés chimiques
35 actuels ramollissent certains revêtements de céramique, il demeure

nécessaire d'éliminer mécaniquement la céramique avec le revêtement d'union intérieur sous-jacent. Les bains de sels fondus sont dangereux à utiliser et ne sont efficaces qu'avec un nombre limité de combinaisons de revêtements et de substrats. Egalement, toutes ces techniques sont insuffisantes par la vitesse d'élimination, le coût opératoire et l'efficacité du résultat. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 698 781 décrit des solutions d'acide sulfurique contenant des additifs nitro-aromatiques qui sont efficaces pour éliminer les dépôts oxydés et le nickel déposé par galvanoplastie des substrats de cuivre. Cependant, il n'est pas indiqué que l'on puisse éliminer chimiquement des céramiques, des cermets ou des revêtements superficiels métalliques durs d'un substrat à base de nickel.

L'invention a pour objet de :

- 15 - créer une composition efficace et un procédé l'utilisant pour éliminer les revêtements superficiels durs de substrats faits d'alliages ayant une résistance mécanique élevée et résistant aux températures élevées;
- créer une composition efficace et un procédé l'utilisant pour l'élimination sélective sans corrosion des céramiques, des cermets et des revêtements d'union à base de nickel durs et résistant aux températures élevées de substrats à base de nickel; et
- 20 - mettre au point un procédé pour enlever par décapage sélectif uniquement le revêtement superficiel dur des surfaces métalliques d'une pièce de moteur à réaction, sans provoquer d'altération dimensionnelle des surfaces métalliques décapées.

Ces objectifs de l'invention ainsi que d'autres ont été atteints par la découverte d'une nouvelle composition et d'un procédé l'utilisant pour éliminer sélectivement les revêtements superficiels durs, en particulier les céramiques, les cermets et les revêtements à base de nickel résistant à la chaleur, de substrats métalliques ayant une résistance mécanique élevée et résistant aux températures élevées, en particulier de substrats à base de nickel. La composition de décapage est constituée de H_2SO_4 , de préférence d'environ 90-450 g/l d' H_2SO_4 concentré, par exemple de densité 1,84, et mieux d'environ 250-300 g/l; environ 20 g/l à la saturation d'un composé aromatique nitro-substitué soluble dans

l'eau et mieux d'environ 100 à 120 g/l de m-nitrobenzènesulfonate de sodium; environ 0 à 70 g/l d'une espèce fluorée soluble dans l'eau, de préférence environ 10 à 20 g/l d'acide borofluorhydrique; environ 0 à 1,0 g/l d'un agent tensioactif, et mieux environ 0 à 0,5 g/l d'un agent choisi parmi le groupe des éther diphénylique-sulfonates; le reste étant de l'eau à raison d'environ 2 à 90% du poids de la solution. Le procédé de décapage de l'invention comprend le contact des revêtements superficiels durs, généralement une céramique, un cermet ou un revêtement à base de nickel porté par le substrat métallique, avec une solution de décapage acide décrite ci-dessus comprenant de préférence de l'acide sulfurique, une espèce fluorée soluble, un composé aromatique nitro-substitué soluble, un agent tensioactif et de l'eau, et la poursuite du contact jusqu'à ce que le revêtement superficiel dur ait été éliminé sélectivement de la surface métallique. On effectue le contact en plongeant le substrat portant le dépôt dans le bain de solution que l'on maintient à environ 49-82°C et mieux à environ 50-66°C, tandis que l'on agite activement le bain au moyen d'un dispositif d'agitation à ultrasons, de préférence un générateur-transducteur d'ultrasons alimenté de façon appropriée, avec une densité énergétique d'au moins environ 0,62 W/cm² et, de préférence, d'environ 1,09-1,24 W/cm². Après achèvement de l'élimination du revêtement, on retire le substrat de la solution, on le rince et il est prêt à un traitement ultérieur.

Une technique bien connue, employée en particulier dans les industries à technologie de pointe construisant les moteurs à réaction et les moteurs à turbine à gaz qui emploient des superalliages, qui sont utiles par exemple dans les applications aéronautiques, consiste à revêtir les surfaces métalliques qui sont en contact avec des environnements oxydants sévères à température élevée, d'un revêtement mince, par exemple de quelques quarantièmes de millimètres, constitué d'une couche protectrice métallique ou non métallique. Ces revêtements couramment appelés revêtements superficiels durs peuvent être faits de diverses substances ayant une bonne résistance mécanique et de bonnes résistances à la chaleur et à la corrosion, qui comprennent généralement une base de nickel et que l'on définit ci-après comme un mélange métallique riche en nickel qui peut se comporter comme un revêtement d'union pour une

- couche protectrice de céramique ou comme la couche protectrice elle-même, une substance céramique ou un cermet ainsi que certains mélanges de ces substances. Un revêtement particulièrement dur que l'on utilise souvent dans les chambres de combustion en aéronautique comme revêtement protecteur est un système à 3 couches qui a la composition suivante :
- 5 Revêtement d'union : : 0,0762-0,127 mm, Ni 80%, Cr 15%
- Revêtement intermédiaire : 0,1016-0,1524 mm, mélange à 35-65% de Ni 80%-Cr 20% et de $MgO-ZrO_2$
- 10 Revêtement extérieur : 0,1524-0,254 mm, $MgO-ZrO_2$.

D'autres revêtements superficiels durs qui ont trouvé des utilisations dans les chambres de combustion pour moteur à réaction et qui méritent particulièrement d'être indiqués sont :

- A : Co 23, Cr 18, Al 12, Y 5, restant Ni;
- 15 B : zircone stabilisée par Y;
- C : CO, Cr, Al, Y;
- D : Ni + Cr 94, Al 6, Y 1.

- Ces revêtements superficiels durs peuvent être enlevés par décapage de divers substrats métalliques qui, selon le mode de réalisation le plus large de l'invention, peuvent être constitués d'un métal quelconque qui résiste à la corrosion par les acides et les alcalis, et plus particulièrement de superalliages métalliques, qui à la fois résistent aux températures élevées et ont une résistance mécanique élevée à ces températures. En particulier, les
- 20 alliages à base de métaux du groupe VIII A de la Classification Périodique, par exemple le fer, le nickel et le cobalt, notamment les alliages à base de nickel, tels que le "Hastelloy X" bien connu, forment des revêtements qu'une composition de l'invention peut enlever par décapage. Les revêtements sont appliqués aux substrats
- 25 selon diverses techniques bien connues dans l'art, par exemple les applications de particules avec un pistolet à onde de choc, par pulvérisation avec un plasma et par pulvérisation à la flamme, toutes ces techniques consistant essentiellement à broyer les compositions en une poudre fine, chauffer la poudre jusqu'à ce qu'elle
- 30 soit fondue et pulvériser la matière fondue qui a été accélérée à des vitesses élevées dans un plasma gazeux, sur le substrat à

revêtir sous forme d'une couche très mince d'un brouillard métallique très fin qui durcit pour former un revêtement protecteur extrêmement dur.

- L'invention concerne de plus une composition améliorée et un procédé l'utilisant pour éliminer ces revêtements qui ont été appliqués comme précédemment décrits. Pour former un décapant chimique puissant agissant de façon efficace, il faut tout d'abord résoudre plusieurs problèmes. La composition de décapage doit être capable d'effectuer un décapage à une vitesse satisfaisante, par exemple de l'ordre de 0,0381-0,0508 mm/h et doit être soigneusement ventilée pour éliminer les vapeurs toxiques résultant de l'opération, ce qui est toujours un facteur primordial lorsqu'on utilise des agents chimiques dans ce domaine à la fois au laboratoire et dans les environnements et les applications industrielles.
- Cette solution a été obtenue par réalisation d'un bain aqueux acide ayant la composition suivante. De l'acide sulfurique, H_2SO_4 , de préférence sous la forme concentrée, par exemple ayant une densité de 1,84, bien que toutes marques du commerce soient satisfaisantes, est un constituant essentiel de la solution. La concentration de H_2SO_4 doit être comprise entre environ 90 et 450 g/l, de préférence entre environ 250 et 300 g/l. Une quantité trop faible d'acide ne confère pas au bain la force acide nécessaire pour éliminer les revêtements à une vitesse appropriée, tandis que les quantités supérieures à 450 g/l n'améliorent pas les résultats du décapage et ne peuvent pas être justifiées du point de vue économique; cependant, en théorie, l' H_2SO_4 pourrait constituer jusqu'à 90% de la solution.

- Un second élément essentiel de la solution de décapage, qui fonctionne comme un agent oxydant est, selon le mode de réalisation le plus large de l'invention, un composé aromatique nitro-substitué soluble dans l'eau ou, de préférence, un composé du benzène nitro-substitué soluble dans l'eau, tel qu'un composé de la catégorie décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.698.781. De façon particulièrement préférée, le m-nitrobenzène-sulfonate de sodium ou l'acide sulfonique correspondant ou similaires, par exemple un nitrobenzènesulfonate approprié de métal alcalin ou alcalino-terreux, y compris le radical ammonium qui en

Dow Chemical Co., Midland, Michigan. La plupart des éther diphenylique-sulfonates de métal alcalin sont des équivalents appropriés et, dans le mode de réalisation le plus large de l'invention, tout agent tensioactif possédant une stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse et de l'oxydation par la solution de décapage convient. On achève la composition de décapage par l'addition d'eau en des quantités comprises entre 2 et 90% en poids pour donner la concentration désirée à la solution. L'eau réduit la viscosité de la solution de décapage et accroît la mobilité des espèces ioniques en solution.

L'addition de l'eau à l'acide sulfurique a l'effet désirable d'abaisser le seuil de cavitation de la solution, c'est-à-dire de réduire l'énergie minimale nécessaire pour abaisser la pression locale sur un liquide à une valeur inférieure à sa pression de vapeur. Ceci se produit par une élévation de la pression de vapeur et une diminution de la viscosité et de la densité après dilution. Pour l'eau à la température ordinaire à 20 kHz, le seuil de cavitation est de $0,38 \text{ W/cm}^2$. Le procédé de l'invention comprend le contact du revêtement superficiel dur avec la solution de décapage acide et la poursuite du contact jusqu'à ce que le revêtement dur ait été pratiquement éliminé du substrat métallique sans qu'une modification dimensionnelle quelconque de la surface sous-jacente se produise. Pour que le décapage s'effectue à une vitesse acceptable, il est essentiel que le bain de la solution soit agité en continu par un dispositif d'agitation approprié et de préférence un générateur-transducteur d'ultrasons, qui est soit un transducteur à magnétostriction (préféré), soit un transducteur piézoélectrique. Le transducteur doit fonctionner de telle sorte qu'il produise une densité énergétique minimale d'environ $0,62 \text{ W/cm}^2$ et de préférence d'environ $1,09$ à $1,24 \text{ W/cm}^2$. L'agitation selon des techniques classiques simples ne produit pas l'agitation requise de la solution dans le bain de décapage nécessaire pour que la vitesse soit efficace. En plus de l'agitateur à ultrasons qui, en soi, fournit de l'énergie à la solution, il est nécessaire de maintenir la solution dans une gamme de températures d'environ 43 à 82°C pour produire une vitesse de décapage acceptable, et mieux à une température d'environ 54 à 66°C pendant l'opération.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants :

EXEMPLE I

Une chambre de combustion pour l'aéronautique utilisée dans les moteurs à réaction est faite d'Hastelloy-X (22 Cr, 18,5 Fe, 9,0 Mo, 1,5 Co, 0,6 W, le reste étant du Ni) et est revêtue par pulvérisation avec un plasma d'un revêtement à 3 couches sur 3 355 cm², comprenant un revêtement d'union épais de 0,0762 à 0,127 mm, fait de Ni/Cr 95%; d'un revêtement intermédiaire épais de 0,1016 à 0,1524 mm, fait d'un mélange à 35-36% de Ni 80% - Cr 20% et de MgO-ZrO₂; et d'un revêtement extérieur épais de 0,1524 à 0,254 mm, fait de MgO-ZrO₂. On élimine les revêtements de deux de ces chambres de combustion par décapage en 10 et 16 h, en utilisant une agitation par des ultrasons dans un bain maintenu dans une gamme de températures de 49 à 77°C. On emploie pendant l'opération de décapage un réservoir d'eau chaude en acier inoxydable de 114 l contenant deux transducteurs à ultrasons immergibles de 1200 W montés sur les côtés et 22,7 l de solution de décapage (275 g/l d'H₂SO₄ de densité 1,84, 14 g/l de HBF₄ (48%), 120 g/l de m-nitrobenzènesulfonate de sodium et 0,1 g/l de Dowfax 3B2) contenue dans un récipient carré en polypropylène. L'examen métallographique montre l'absence de toute dégradation du substrat des chambres de combustion.

EXEMPLE II

On plonge une chambre de combustion de moteur à réaction militaire dans une solution de décapage contenant 275 g/l d'acide sulfurique concentré (densité 1,84), 145 g/l d'acide borofluorhydrique, HBF₄ (48%) et 116 g/l de m-nitrobenzènesulfonate de sodium. Après 20 h à 54-77°C, le revêtement à trois couches a été éliminé de la chambre de combustion.

On utilise un réservoir en acier inoxydable de 19 l muni d'un transducteur à ultrasons de 1 000 W monté sur le fond, contenant 7,6 l de la solution de décapage dans un récipient carré en polypropylène. On n'observe pas de dégradation du substrat.

EXEMPLE III

On plonge un lingot-éprouvette d'Hastelloy-X portant un revêtement de Metco 443 (Ni/Cr 93, 6 Al), qui est un produit

de Metco Inc., Westbury, N.Y., dans une solution de décapage contenant 90 g/l d'acide sulfurique concentré, H_2SO_4 (densité 1,84), 72 g/l de m-nitrobenzènesulfonate de sodium, 46 g/l de sulfate de sodium Na_2SO_4 et 1,2 g/l de thiocyanate d'ammonium NH_4SCN .

- 5 Après 45 min d'agitation par les ultrasons à 63-66°C, le revêtement épais de plusieurs quarantièmes de millimètres a été éliminé du lingot-éprouvette.

- 10 L'invention permet non seulement d'éliminer les céramiques, les cermets et les substances à base de nickel de métaux, en particulier de substrats de superalliage à base de nickel, sans provoquer de modifications dimensionnelles inacceptables ni de modifications structurales du métal de base, mais également d'éliminer une grande diversité de revêtements superficiels durs de ces substrats sans endommager la matière sous-jacente.

- 15 Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs, sans sortir du cadre de l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Composition pour l'élimination sélective de revêtements superficiels durs, en particulier de céramiques, de cermets et de mélanges à base de nickel, de substrats à résistance mécanique élevée et résistant aux températures élevées, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- environ 90 à 450 g/l de H_2SO_4 ;
 - environ 1 à 240 g/l d'un composé aromatique nitro-substitué soluble dans l'eau ;
 - le reste étant de l'eau.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la solution comprend de plus environ 0 à 70 g/l d'une espèce fluorée soluble dans l'eau qui se dissocie pour fournir une source d'ions fluorure dans la solution.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la solution comprend de plus environ 0 à 3,0 g/l d'un agent tensio-actif choisi parmi la classe des éther diphenylique-sulfonates.
4. Composition pour l'élimination sélective de revêtements superficiels durs, en particulier de céramiques, de cermets et de mélanges à base de nickel, de substrats à résistance mécanique élevée et résistant aux températures élevées, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- environ 250-300 g/l de H_2SO_4 ;
 - environ 60-120 g/l d'un composé de benzène nitro-substitué soluble dans l'eau ;
 - environ 10 à 20 g/l d'une espèce fluorée soluble dans l'eau qui se dissocie pour fournir une source d'ions fluorures dans la solution ;
 - environ 0 à 1,0 g/l d'un agent tensio-actif choisi parmi la classe des éthers diphenylique-sulfonates ;
 - le reste étant de l'eau.
5. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce qu'elle comprend environ 270 à 280 g/l de H_2SO_4 .
6. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que le composé de benzène nitro-substitué soluble dans l'eau est constitué d'environ 100 à 120 g/l de m-nitrobenzènesulfonate de sodium.

7. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que l'espèce fluorée soluble dans l'eau est constituée d'environ 10 à 20 g/l d'acide borofluorhydrique.
8. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que l'éther diphenylique-sulfonate est constitué d'environ 0 à 0,5 g/l d'éther diphenylique-sulfonate de sodium.
9. Procédé pour l'élimination sélective de revêtements métalliques superficiels durs, y compris les céramiques, les cermets et les mélanges à base de nickel, de substrats à résistance mécanique élevée et résistant aux températures élevées, caractérisé en ce qu'il comprend le contact du revêtement superficiel dur avec une solution de décapage acide selon la revendication 1, dans un récipient approprié, la solution étant maintenue à une température d'environ 49 à 82°C et étant agitée en continu par un dispositif d'agitation à ultrasons ; la poursuite du contact jusqu'à ce que le revêtement superficiel dur ait été essentiellement éliminé du substrat métallique sans que le substrat sous-jacent soit endommagé ; le retrait du substrat du bain de solution.
10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la température de la solution est maintenue à environ 54-66°C pendant l'opération.
11. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le dispositif d'agitation par ultrasons est un générateur-transducteur d'ultrasons qui fournit en continu à la solution une densité énergétique d'au moins $0,62 \text{ W/cm}^2$ pendant l'opération.
12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que le transducteur est maintenu à une densité énergétique d'environ $1,09$ à $1,24 \text{ W/cm}^2$.
13. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la composition du bain de solution est celle de la revendication 4.

7. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que l'espèce fluorée soluble dans l'eau est constituée d'environ 10 à 20 g/l d'acide borofluorhydrique.
8. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que l'éther diphenylique-sulfonate est constitué d'environ 0 à 0,5 g/l d'éther diphenylique-sulfonate de sodium.
9. Procédé pour l'élimination sélective de revêtements métalliques superficiels durs, y compris les céramiques, les cermets et les mélanges à base de nickel, de substrats à résistance mécanique élevée et résistant aux températures élevées, caractérisé en ce qu'il comprend le contact du revêtement superficiel dur avec une solution de décapage acide selon la revendication 1, dans un récipient approprié, la solution étant maintenue à une température d'environ 49 à 82°C et étant agitée en continu par un dispositif d'agitation à ultrasons ; la poursuite du contact jusqu'à ce que le revêtement superficiel dur ait été essentiellement éliminé du substrat métallique sans que le substrat sous-jacent soit endommagé ; le retrait du substrat du bain de solution.
10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la température de la solution est maintenue à environ à 54-66°C pendant l'opération.
11. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le dispositif d'agitation par ultrasons est un générateur-transducteur d'ultrasons qui fournit en continu à la solution une densité énergétique d'au moins $0,62 \text{ W/cm}^2$ pendant l'opération.
12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que le transducteur est maintenu à une densité énergétique d'environ $1,09$ à $1,24 \text{ W/cm}^2$.
13. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la composition du bain de solution est celle de la revendication 4.